

(5)

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
AN 1967-03397G [00] WPINDEX
TI Imides.
DC C00
PA (TOYO) TOYO BREWING CO
CYC 1
PI JP 40013726 B (196800)*
PRAI JP 1963-69159 19631224
AB JP 65013726 B UPAB: 19930831

<--

Compds. of the general formula (I):- R1 and R2 = same of
different H or alkyl, alkenyl, cycloalkyl, phenyl, phenylalkyl,
phenoxyalkyl, or naphthyl opt. substd. by alkyl, alkenyl, alkoxy,
cycloalkyl, halogen NO2, NH2, NH, amidino, or CF3.

Insecticides and fungicides.

Intermediates.

To a cooled suspension of 0.1 mole (II; R1=Me, R2 = PhCH2)
in tetrahydrofuran is added a benzene solution of 0.15 mole (III)
and 0.165 mole Et3N. After 2 hrs. the mixture is cooled, the
Et3N.HCl filtered off, and the filtrate evaporated and distilled at
reduced press. giving (I; R1 = Me, R2 = PhCH2).

FS CPI
FA AB
MC CPI: C10-A17; C10-A20; C12-A02; C12-N02

BEST AVAILABLE COPY
BEST AVAILABLE COPY

(5)

16 B 3 (30 B 0)
 (16 C 4) (30 F 922)
 (16 C 54) (30 F 371.1)
 (16 C 83) (30 F 371.2)
 (16 D 41)

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭40-13726

公告 昭 40. 7. 1

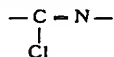
(全4頁)

有機窒素化合物の製造法

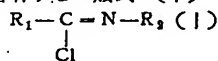
特 願 昭 38-69159
 出 願 日 昭 38.12.24
 発 明 者 大川乾次
 八尾市山本南4の27
 同 阿部仁之助
 静岡県田方郡大仁町吉田774
 同 渡辺哲夫
 武蔵野市桜堤公園145の301
 同 藤本健太郎
 大阪市北区北堀江通り3の26
 出 願 入 東洋醸造株式会社
 静岡県田方郡大仁町三福632の1
 代 表 者 小川三男

発明の詳細な説明

本発明はイミドクロライド基

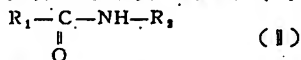


を含有する一般式 (I)



(一般式(I)に於ける R₁ と R₂ は夫々同じか或は異りアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、イミノ基、アミジノ基、トリフルオロメチル基等で置換されているか又は置換されていないアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基、フェノキシアルキル基、ナフチル基等又は水素原子を示す) の有機窒素化合物の新規な製造法に関するものである。

本発明の出発物質は一般式 (II)



(一般式(II)に於ける R₁ と R₂ は夫々一般式(I)に於ける R₁ と R₂ に同じである) に相当する化合物が適している。一般式(II)の化合物を可及的に脱水した有機溶媒中に溶解又は懸濁させ冷却しておく。

前記溶液又は懸濁液に、第3級有機アミン類及び酸化マグネシウムより選ばれた脱塩化水素剤の存在下で、ホスゲンを気体又は液体の状態直接に作用させるか、或は有機溶媒中に吸収させてホスゲン溶液として作用させる。

かくすると、目的物たる有機窒素化合物と共に生成する塩化水素は直ちに第3級アミン類又は酸化マグネシウムと反応し、塩酸塩を造り沈殿する。この沈殿を濾別し、得ら

れた濾液を濃縮する。濃縮は減圧下で行う方がよい結果が得られ、又必要あれば窒素気流中で行う。

この濃縮物には一般式(I)のイミドクロライド基を含有する化合物が大部分を占めている。

この濃縮物の純度で一般式(I)の生成物が合成中間体等に用いられる場合は充分であるが、更に高純度を必要とする場合は、一般式(I)の生成物を多量に含む前記濃縮物を減圧下蒸溜すること等により所期の目的を達成出来る。

前記一般式(II)の出発物質とホスゲンを反応させて一般式(I)の生成物を得る製造法は本発明者等により、はじめて行われたイミドクロライド基を含有する化合物の全く新規な製造法であり、現在迄行われた製造法と比し、収量がよく、而も反応を低温で行い得る為、一般式(I)の生成物に於ける R₁R₂ に相当する置換基を数多く選択出来る等多くの利点を有する。

尚低温、常温で反応が進行し難い場合は加熱、加圧してもよいことは言うまでもない。

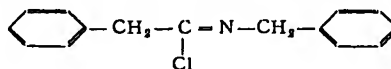
本発明により得られる生成物中には他の方法によつては得られず、又それ等新規な生成物の大部分は、抗細菌剤、抗原虫剤、抗かび剤、抗線虫剤、除草剤、鎮痛剤、抗アレルギー剤、染料及び合成物質等の価値ある中間体である。

本発明により得られる生成物は、それ自体殺虫剤、殺菌剤としての作用を有する。

次の実施例は本発明を具体的に説明する為のもので、これにより、本発明の一般式(II)、一般式(I)の物質及び反応操作等を限定するものではない。

実施例 1

N-ベンジル-フェニルアセチイミドクロライド



の製造

N-ベンジル-フェニルアセチアミド 0.1 モルを可及的に脱水したテトラヒドロフラン (ジメチルフォルムアミドでもよい) に懸濁し、反応容器を外側より氷水等で冷却する。

前記懸濁液を攪拌しつつ、ホスゲン 0.15 モルを含有するベンゼン溶液及びトリエチルアミン 0.165 モルを徐々に滴下する。

生じたトリエチルアミン塩酸塩の結晶を濾別し、濾液をそのまま 2 時間攪拌し、反応完結後、冷蔵庫中に放置し、生ずる結晶を濾別し、濾液を減圧濃縮すると、N-ベンジル-フェニルアセチイミドクロライドを大量に含有する油状物質を得る。

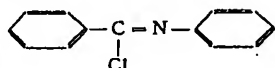
精製は減圧蒸溜により行なう。

分析 C₁₇H₁₇Cl

実測値	C 73.45%	Cl 14.82%
	N 6.01%	
計算値	C 73.92%	Cl 14.58%
	N 5.75%	

実施例 2

N-フェニル-ベンズイミドクロライド

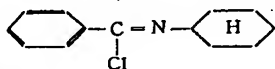


の製造

N-フェニル-ベンゾイルアミドを用い実施例1記載の方法によりN-フェニルベンズイミドクロライドを製造した。

実施例 3

N-シクロヘキシル-ベンズイミドクロライド

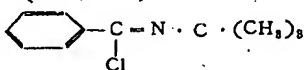


の製造

N-シクロヘキシル-ベンゾイルアミドを用い実施例1記載の方法によりN-シクロヘキシル-ベンズイミドクロライドを製造した。

実施例 4

N-(t-ブチル)-ベンズイミドクロライド

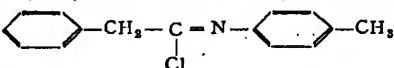


の製造

N-(t-ブチル)-ベンゾイルアミドを用い実施例1記載の方法によりN-(t-ブチル)-ベンズイミドクロライドを製造した。

実施例 5

N-トルイル-フェニルアセトイミドクロライド

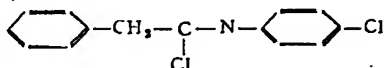


の製造

N-トルイル-フェニルアセトアミドを用い実施例1記載の方法によりN-トルイル-フェニルアセトイミドクロライドを製造した。

実施例 6

N-(p-クロロフェニル)-フェニルアセトイミドクロライド

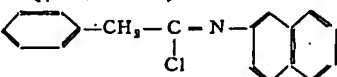


の製造

N-(p-クロロフェニル)-フェニルアセトアミドを用い実施例1記載の方法によりN-(p-クロロフェニル)-フェニルアセトイミドクロライドを製造した。

実施例 7

N-(β-ナフチル)-ベンズイミドクロライド



(2)

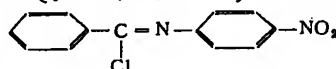
特公昭40-13726

の製造

N-(β-ナフチル)-フェニルアセトアミドを用い実施例1記載の方法によりN-(β-ナフチル)-ベンズイミドクロライドを製造した。

実施例 8

N-(p-ニトロフェニル)-ベンズイミドクロライド

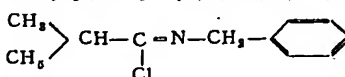


の製造

N-(p-ニトロフェニル)-ベンゾイルアミドを用い、実施例1記載の方法によりN-(p-ニトロフェニル)-ベンズイミドクロライドを製造した。

実施例 9

N-ベンジル-イ-ブチリクイミドクロライド

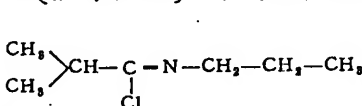


の製造

N-ベンジル-イ-ブチリクアシッドアミドを用い、実施例1記載の方法によりN-ベンジル-イ-ブチリクイミドクロライドを製造した。

実施例 10

N-(n-プロピル)-イ-ブチリクイミドクロライド

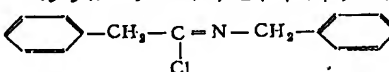


の製造

N-(n-プロピル)-イ-ブチリクアシッドアミドを用い、実施例1記載の方法によりN-(n-プロピル)-イ-ブチリクイミドクロライドを製造した。

実施例 11

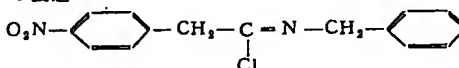
N-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドの製造



0.1モルのN-ベンジル・フェニルアセトアミドを250mlのテトラヒドロフランに溶解し、これに0.12モルのホスゲンのベンゼン溶液と0.12モルのピリジンを加えて、0℃で2時間反応させて、生じたピリジン塩酸塩を濾別後濃縮してN-ベンジルフェニルイミドクロライドを多量に含有する油状物を得た。これに石油エーテルを加えて不溶物を濾別し、再び濃縮し高純度に精製した。これは実施例1で得たN-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドと赤外線吸収スペクトルにより一致した。

実施例 12

N-ベンジル、p-ニトロフェニルアセトイミドクロライドの製造



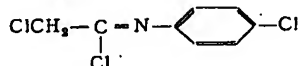
(3)

特公昭40-13726

0.1モルのN-ベンジル、p-ニトロフェニルアセトアミドを200mlのテトラヒドロフランに懸濁させ、0.12モルのホスゲンのベンゼン溶液と0.12モルピリジンを加え、0℃で2.5時間、更に常温で1時間反応させ、生じたピリジン塩酸塩を濾別してN-ベンジル、p-ニトロフェニルアセトイミドクロライドを多量に含有する溶液を得た。

実施例 13

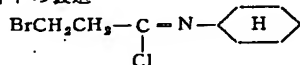
N-バラクロロフェニル、モノクロアセトイミドクロライドの製造



0.1モルのN-バラクロロフェニル、モノクロアセトアミドを200mlのテトラヒドロフランに溶解せしめ、0.12モルのホスゲンのベンゼン溶液及び0.12モルのピリジンと反応させて、生じたピリジン塩酸塩を濾別してから濃縮し、石油エーテルを加え不溶物を除き、再濃縮して高純度のN-バラクロロフェニル、モノクロアセトイミドクロライドを得た。

実施例 14

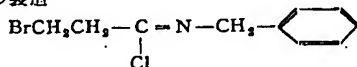
N-シクロヘキシル、β-プロモプロピオン酸イミドクロライドの製造



0.05モルのN-シクロヘキシル、β-プロモプロピオンアミドを100mlのテトラヒドロフランに溶かし、0.07モルのホスゲンのベンゼン溶液と0.06モルのピリジンを加えて0℃で1時間反応させ、生じたピリジン塩酸塩を濾別後、低温で乾燥空気を通気して過剰のホスゲンを除き、N-シクロヘキシル、β-プロモプロピオン酸イミドクロライドを多量に含有する溶液を得た。

実施例 15

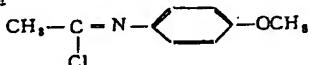
N-ベンジル、β-プロモプロピオン酸イミドクロライドの製造



0.05モルのN-ベンジル、β-プロモプロピオンアミドを100mlのテトラヒドロフランに溶かし、0.06モルのホスゲン溶液と0.06モルのピリジンを加え、0℃で1時間半反応させ生じたピリジン塩酸塩を濾別後濃縮して得られた油状物に石油エーテルを加えて不溶物を除き再び濃縮して高純度のN-ベンジル、β-プロモプロピオン酸イミドクロライドを得た。

実施例 16

N-パラメトキシフェニル、アセトイミドクロライドの製造

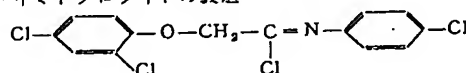


0.1モルのN-パラメトキシフェニルアセトアミドを200mlのクロロホルムに溶解せしめ0.15モルのホスゲンのベンゼン溶液と0.12モルのピリジンを加えて0℃で

1時間、更に常温で30分反応せしめ生じたピリジン塩酸塩を濾別後、濃縮して得た油状物を乾燥エーテルに溶解せしめ、不溶物を除いて再び濃縮してN-パラメトキシフェニル、アセトイミドクロライドを多量に含有する油状物を得た。

実施例 17

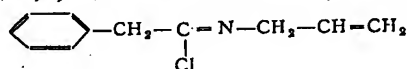
N-バラクロロフェニル、2,4-ジクロロフェノキシアセトイミドクロライドの製造



0.1モルのN-バラクロロフェニル、2,4-ジクロロフェノキシアセトアミドを250mlのテトラヒドロフランに溶かし、0.15モルのホスゲンのベンゼン溶液と、0.12モルのピリジンを加えて、0℃で1時間、更に室温で2時間反応させ生じたピリジン塩酸塩を濾別後、濃縮して油状物とし、これに石油エーテルを加えて不溶物を濾別後再び濃縮してN-バラクロロフェニル、2,4-ジクロロフェノキシアセトイミドクロライドを高純度に含有する油状物を得た。

実施例 18

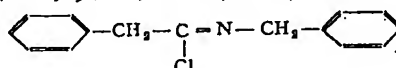
N-アリール・フェニルアセトイミドクロライドの製造



0.1モルのN-アリール・フェニルアセトアミドを200mlのテトラヒドロフランに溶解せしめ、0.12モルのホスゲンのベンゼン溶液と、0.12モルのピリジンを加えて、0℃で2時間常温で30分反応させて、生じたピリジン塩酸塩を除去して、低温で窒素気流中で濃縮して、N-アリール・フェニルアセトイミドクロライドを含む油状物を得た。

実施例 19

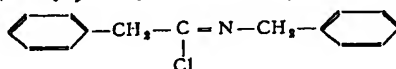
N-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドの製造



0.1モルのN-ベンジル・フェニルアセトアミドをクロロホルム250mlに溶かし、0.12モルのホスゲンのベンゼン溶液と0.12モルのジメチルアニリンを加えて、0℃で1時間、室温で1時間反応させ、生じたジメチルアニリン塩酸塩を濾別後、濃縮して得た油状物に石油エーテルを加えて不溶物を除き、再濃縮してN-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドを高純度で得た。これは実施例1で得られたN-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドと赤外線スペクトルによつて一致した。

実施例 20

N-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドの製造



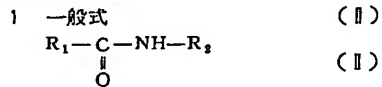
0.1モルのN-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドをテトラヒドロフラン250mlに溶かし、0.2モルのホスゲンのベンゼン溶液と酸化マグネシウム0.3モルを加え

(4)

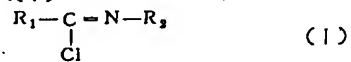
特公昭40-13726

て0℃で2時間、更に室温で3時間反応させ、不溶物を濾別後濃縮し、石油エーテルを加えて再び不溶物を濾別濃縮して、N-ベンジル・フェニルアセトイミドクロライドを含有する油状物を得た。

特許請求の範囲



の化合物に第3級有機アミン類及び酸化マグネシウムより選ばれた脱塩化水素剤の存在下でホスゲンを作用させ、一般式(II)



のイミドクロライド基を含有する有機窒素化合物の製造方法

(一般式(I)及び(II)に於けるR₁とR₂は夫々同じか或は異なる、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、イミノ基、アミジノ基、トリフルオロメチル基等で直換されているか又は置換されていないアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基、フェノキシアルキル基、ナフチル基等又は水素原子を示す。)